

明細書

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

技術分野

本発明は、自動車、電気等の産業分野で使用される機械特性の安定性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

背景技術

近年、地球環境保全の見地から、自動車の燃費向上が重要な課題となっている。このため、車体材料の高強度化により薄肉化を図り、車体そのものを軽量化しようとする動きが活発である。しかしながら、鋼板の高強度化は延性の低下、即ち成形加工性の低下を招くことから、高強度と高加工性を併せ持つ材料の開発が望まれている。

このような要求に対して、これまでにフェライト、マルテンサイト二相鋼（Dual-Phase 鋼）や残留オーステナイトの変態誘起塑性を利用したTRIP鋼など、種々の複合組織鋼板が開発されてきた。これら鋼板は実使用時の防錆性向上を目的に表面にめっきを施す場合がある。その中ではプレス性、スポット溶接性、塗料密着性を確保するために、単にめっきするのみではなく、めっき後に熱処理を施してめっき層中に鋼板のFeを拡散させた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が多く使用されており、種々の鋼板の開発が進められてきた。

例えば、特許文献1では加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特許文献2では高強度、高延性でかつ防錆性能に優れた高張力高延性亜鉛めっき鋼板の製造方法が提案されている。また、めっき性と諸特性の両立の観点から、特許文献3で母材が局部延性に優れ、めっき濡れ性およびパウダリング性を改善し、延性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特許文献4および特許文献5では、めっき性に優れた440～640MPa級の溶融めっき鋼板とその製造方法が提案されている。また、めっき層の合金化速度やその密着性の向上に対しては、特許文献6、特許文献7では、Niをプレめっきした後に、急速低温加熱後にめっき浴への浸漬、合金化を行うことにより、めっき性、めっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法、特許文献8では、Cuプレめっきを用いた鋼板とその製造方法が提案されている。

特許文献１：特開平１１－２７９６９１号公報、
特許文献２：特開２００２－３８２４８号公報、
特許文献３：特開２００２－３０４０３号公報、
特許文献４：特開２０００－２３４１２９号公報、
特許文献５：特開２０００－１６０２９０号公報、
特許文献６：特開平４－３３３５５２号公報、
特許文献７：特開平４－３４６６４４号公報、
特許文献８：特開平１１－１２７１２号公報、
特許文献９：特開２００１－１１５３８号公報、

しかしながら、これらの発明はプレス加工性やその他の諸特性の向上とめっき性と
の両立の観点から開発されたものであり、機械特性の安定性に関しては考慮がなされ
ていない。

例えば、特許文献１では、MnをCの１５倍以上添加することによって、めっき層
の合金化処理のための再加熱でパーライトおよびベイナイト変態の進行を著しく遅
延させることにより５００～６００℃の範囲で合金化処理を行えば冷却後も３～２
０％のマルテンサイトおよび残留オーステナイトが残存するとしている。しかし、合
金化熱処理条件によりその特性が変化するため、実使用においては問題が生じる場合
がある。

特許文献２では、CAL通板後にCGLを通板するため、コスト上の問題が生じる。

特許文献３では、合金化処理温度をSiとFe量の関係から求めている。しかし、
本明細書で後述するように、実際には保持時間の影響も大きく、温度のみの管理では
安定した特性が得られない。

特許文献４では、NiやCuを含有させることにより、SiとAlの合計含有量を
比較的多く出来るので、５５０℃程度の合金化処理によっても延性の劣化を招く事は
ないとしている。しかし、実際には保持時間の影響が大きく、温度のみの管理では安
定した特性が得られない。

また、特許文献９では、合金元素を多量に添加することなく機械特性のばらつきを
低減した高張力溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法が提案されている。この方法は高強度
化を固溶強化と析出強化の組合せで達成し、従来方法ではバラツキが大きかった機械

特性についてはめっきラインでの均熱温度（すなわち再結晶焼鈍温度）を適切に制御することにより安定化を図る方法である。しかし、めっき層の合金化処理条件のバラツキによる機械特性のばらつきに関しては考慮されておらず、その効果は十分ではない。

特許文献５では、Moの添加は550℃前後に加熱されたときにそれまでの工程で残留していたオーステナイトがパーライト変態することを抑制し、最終的に残留オーステナイト量を確保するのに有効であるとされている。しかし、本発明で後述するようにMoの添加だけでは合金化熱処理条件により、その効果が得られない場合がある。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板はめっき浴への浸漬後に熱処理を施し、めっき中へ鋼板のFeを拡散させることにより製造されるが、めっき密着性や摺動性の観点から、めっき層Fe含有量やその層構造を正確に制御する必要がある。このとき、めっき層へのFeの拡散度合いは鋼板成分によって大きく異なるため、個々の鋼種において熱処理条件を変化させる必要がある。さらに、同一鋼種であっても、めっき付着量、鋼板板厚や通板速度によってその熱処理パターンを変化させる必要がある。このように熱処理パターンを変化させた場合、材料の機械特性は変動する。軟鋼板のように低合金成分の場合には比較的低温・短時間の熱処理でめっき層の合金化が進むこと、その組織ほとんどフェライト単相であることから合金化処理による機械特性の変化は大きな問題となつてこなかった。しかしながら、近年適用拡大が進んでいる高張力鋼板は比較的合金成分を多く含み、合金化しにくいために高温もしくは長時間の熱処理が必要な場合があり、さらに析出強化や硬質第二相による強化を利用していることもあつて合金化熱処理パターンの影響を受けて機械特性の劣化やバラツキが生じる場合が多い。

このような課題に対しては、特許文献６、特許文献７、特許文献９では、合金化を容易にすることにより解決を図る方法が提案されている。しかしながら、特許文献６、特許文献７で提案されている方法では、Niをプレめっきする工程が必要なことによるコスト増加、およびめっき前は急速低温加熱（450℃～500℃）であるため、機械特性を得るために鋼板組織等の制御をCGL通板前に行っておく必要がある。また、特許文献９では、このような急速低温加熱を高温でも可能にするためにCuプレめっきを用いた鋼板とその製造方法が提案されているが、この場合においてもCuプレめっきが必要なため、コスト増を招く。実際のプレス成形等では、成形性を確保す

るために加工性の優れた材料が求められると同時に、安定した作業性と製品の形状精度を確保するために、強度と延性のバラツキの少ない鋼板が要求されており、高強度鋼板に対しては特にそのニーズが高まっている。しかしながら、上述したように溶融亜鉛めっき鋼板に関するこれまでの発明はめっき性と機械特性の両立がその目的であり、製造時における合金化処理による特性の劣化や強度・伸び等の機械特性の変動に関しては、詳細な注意が払われていなかったのが現状である。

発明の開示

本発明の目的は、めっき層の合金化条件による機械特性のバラツキを抑制することを可能にした合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することである。

上記目的を達成するために、本発明は、溶融亜鉛めっき鋼板を準備する工程と、前記溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理する工程と、Si及びAlの含有量に応じて合金化処理の処理時間と処理温度を制御する工程とを有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

前記溶融亜鉛めっき鋼板は、実質的に、質量%で、C：0.05～0.30%，Si：0.01～2.0%，Mn：0.08～3.0%，P：0.003～0.1%，S：0～0.07%，Al：0.01～2.5%，N：0～0.007%、残部がFeおよび不可避不純物からなる。

前記合金化処理の処理時間と処理温度を制御する工程は、合金化処理の処理時間と処理温度を、Si及びAlの含有量に応じて、下記の式に基づいて制御することからなる。

$$\text{Si} + \text{Al} \geq 1.5 \times 10^{-7} \times t^{0.75} \times (T - 465)^3 + 0.117$$

t は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)

T は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒) における平均温度 T (℃)

前記溶融亜鉛めっき鋼板は、質量%で、Ti：0.01～0.1%，Nb：0.01～0.1%，B：0.0003～0.0050%，Ni：0.005～2.0%，Cu：0.005～2.0%からなるグループから選択された少なくとも一つを更に含有してもよい。

更に、本発明は、溶融亜鉛めっき鋼板を準備する工程と、前記溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理する工程と、Si、Al、Cr、Mo及びVの含有量に応じて合金化処理の処理時間と処理温度を制御する工程とを有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

前記溶融亜鉛めっき鋼板は、実質的に、質量%で、C：0.05～0.30%，Si：0.01～2.0%，Mn：0.08～3.0%，P：0.003～0.1%，S：0～0.07%，Al：0.01～2.5%，N：0～0.007%、更に、Cr：0.01～2.0%，V：0.005～2.0%，Mo：0.005～2.0%からなるグループから選択された少なくとも一つ、残部がFeおよび不可避不純物からなる。

前記合金化処理の処理時間と処理温度を制御する工程は、合金化処理の処理時間と処理温度を、Si、Al、Cr、Mo及びVの含有量に応じて、下記の式に基づいて制御することからなる。

$$\text{Si} + \text{Al} + 5\text{xCr} + 15\text{xMo} + 15\text{xV} \geq 1.5 \times 10^{-7} \times t^{0.75} \times (T - 465)^3 + 0.117$$

t は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)

T は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)における平均温度 T (℃)

前記溶融亜鉛めっき鋼板は、質量%で、Ti：0.01～0.1%，Nb：0.01～0.1%，B：0.0003～0.0050%，Ni：0.005～2.0%，Cu：0.005～2.0%からなるグループから選択された少なくとも一つを更に含有してもよい。

本発明によれば、機械特性のバラツキの少ない高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板が提供でき、産業上の利用価値は非常に大きく、特に自動車車体の軽量化および防錆化に対して極めて有益であって、工業的効果が大きい。

図面の簡単な説明

図1(a)は、従来技術における、合金化温度・時間と引張強度・全伸びの関係を模式図である。

図1(b)は、本発明における、合金化温度・時間と引張強度・全伸びの関係を模式図である。

図2は、合金化処理時間15～30sの場合において、鋼板成分、合金化処理温度を変化させた場合の機械特性の安定性を示す図である。

図3(a)～(d)は、合金化処理温度を600℃、550℃、520℃、500℃とした場合それぞれについて、鋼板成分、合金化熱処理条件と機械特性の安定性を示す図である。

発明を実施するための形態

本発明者らは高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の機械特性のバラツキに影響を与える原因について調査した。その結果、めっき浴浸漬前の焼鈍条件や焼鈍後のめっき浴浸漬までの熱処理条件を精密に制御したとしても、機械特性はめっき浴浸漬後の合金化熱処理によって大きく影響を受けることが分かった。

図1(a)と図1(b)に、合金化温度・時間と引張強度・全伸びの関係を模式的に示す。図1(a)と図1(b)において、0点は460～465℃のめっき浴に浸漬後、合金化処理を施さない場合である。図1(a)は従来鋼板を一般的な合金化条件制御で製造した場合で、合金化温度の上昇および／または合金化時間の増加によって引張強度と全伸びは低下する場合があります、合金化条件による特性の変化が大きい。一般に、合金化処理条件はめっき層中のFe%やめっき層構造が最適になるように制御されるが、鋼種成分が同一であっても必要めっき量によって合金化条件は異なる。また、板厚の違い等により通板速度を変化させた場合も、それに合わせて最適な合金化条件は変化する。このとき、図1(a)のように合金化条件による機械特性変化が大きいと、結果として最終製品の強度・伸び等の特性が変わるために、ユーザでの成形時にその形状精度等にバラツキが生じ、場合によっては特性に合わせて成形条件を変える必要が生じるなどプレス成形時における作業性の大幅な低下を生じる。

発明者らは、合金化熱処理条件が及ぼす機械的特性への影響度合いが鋼板成分によって大きく異なることに着目し、化学成分と合金化熱処理温度・時間の関係について鋭意検討を行った。その結果、鋼板の化学成分を適正に制御することにより、通常の操業で必要な合金化熱処理条件範囲において機械特性の劣化が生じず、結果としてバラツキのほとんどない鋼板が製造可能であることを明らかにした。詳細は後の限定理由の説明で記すが、本発明ではまず種々の化学成分の材料に対して合金化条件の影響を調査し、化学成分によりその影響度合いが大きく異なることを明らかにした。そし

て、その合金化条件をめっき浴浸漬後に合金化のためにめっき浴温以上に保持した時間とその時間内における平均温度で整理し、化学成分との関係を明確化することによって、通常の製造時における板厚・めっき量・通板速度の変化等により生じる合金化条件変化範囲において機械特性の劣化が生じず、ばらつきのほとんど認められない鋼板を得ることができる製造条件を明らかにした。その模式図を図1(b)に示す。この図に示すように、鋼板成分を適性に整理することにより、合金化処理を施さない場合(0点、めっき浴温 460~465℃)に対して、ほとんど特性が劣化しない合金化条件(X点)を得ることが可能となり、この合金化条件範囲(0~X点)と鋼板成分の関係を明確にすることにより、実際の製造時に必要な条件変化範囲において機械特性にばらつきのほとんど認められ鋼板を得ることが可能となった。

次に、本発明の実施に際し、その化学成分の限定範囲やそれを設定した理由について以下に記す。

まず、本発明の化学成分の限定理由について述べる。なお、以下の%は質量%を示す。

C : 0.05 ~ 0.30 %

Cはオーステナイトを安定化させる元素であり、マルテンサイト量の確保および室温でオーステナイトを残留させるために必要な元素である。C量が0.05%未満では、製造条件の最適化を図ったとしても、鋼板の強度の確保と同時に残留オーステナイト量を確保し、所定の特性を満たすことが難しい。一方、C量が0.30%を超えると、溶接部および熱影響部の硬化が著しく、溶接性が劣化する。こうした観点から、C量を0.05~0.30%の範囲内とする。好ましくは、0.05%~0.2%である。

Si : 0.01 ~ 2.0 %

Siは、鋼の強化に有効な元素である。また、フェライト生成元素であり、オーステナイト中へのCの濃化促進および炭化物の生成を抑制することから、残留オーステナイトの生成を促進する働きがあるので、複合組織鋼およびTRIP鋼に添加されることが多い。この効果はSi : 0.01%以上で得られる。しかし、過剰な添加はフェライト中への固溶量の増加による加工性、靱性の劣化、また赤スケール等の発生による表面性状や溶融めっきを施す場合はめっき付着・密着性の劣化を引き起こす。従って、添加量を0.01%~2.0%にする。

Mn : 0.08 ~ 3.0 %

Mnは、鋼の強化に有効な元素である。また、オーステナイトを安定化させる元素であり、マルテンサイトや残留オーステナイトの体積の増加に必要な元素である。この効果は、Mnが0.08%以上で得られる。一方、Mnを3.0%を超えて過剰に添加すると、第二相分率過大や固溶強化による強度上昇が著しくなる。従って、Mn量を0.08 ~ 3.0%とする。好ましくは1.0 ~ 3.0%とする。

P : 0.003 ~ 0.1 %

Pは、鋼の強化に有効な元素であり、この効果はP : 0.003%以上で得られる。しかし、0.1%を超えて過剰に添加すると、粒界偏析により脆化を引き起こし、耐衝撃性を劣化させる。従って、P量を0.003% ~ 0.1%にする。

S : 0 ~ 0.07 %

Sは、MnSなどの介在物となって、耐衝撃性の劣化や溶接部のメタルフローに沿った割れの原因となるので極力低い方がよいが、製造コストの面から0.07%以下とする。

Al : 0.01 ~ 2.5 %

Alは、フェライト生成元素であり、オーステナイト中へのCの濃化促進および炭化物の生成を抑制することから、残留オーステナイトの生成を促進する働きがある。この効果はAl : 0.01%以上で得られる。このようなことから、複合組織鋼およびTRIP鋼に多量に添加される場合があるが、過剰な添加はフェライトの脆化を招き、材料の強度-延性バランスを劣化させることになる。また、2.5%超えの含有は鋼板中の介在物が多くなり延性を劣化させる。従って、添加量を0.01% ~ 2.5%にする。好ましくは0.1 ~ 2.0%とする。

N : 0 ~ 0.007 %

Nは、鋼の耐時効性を最も大きく劣化させる元素であり、少ないほどよく、0.007%を超えると耐時効性の劣化が顕著となる。従って、N量を0.007%以下とする。

本発明の鋼板は、以上の基本成分および鉄を主成分とするものである。主成分とは、不可避的不純物の含有および上記基本成分の作用を損なうことがなく、むしろこれらの作用を向上させ、あるいは機械的、化学的特性を改善できる元素の含有を妨げない趣旨であり、例えば下記のCr, V, Moのうちから1種以上の元素を含有すること

ができる。

Cr : 0.01 ~ 2.0 %

Cr は焼鈍温度からの冷却時にパーライトの生成抑制する。この効果は、Cr : 0.01 % 以上で得られる。しかし、2.0 % を超えるとめっき性の劣化が懸念されることから 0.01 % ~ 2.0 % と規定する。

V : 0.005 ~ 2.0 %

V は焼鈍温度からの冷却時にパーライトの生成を抑制する。この効果は、V : 0.005 % 以上で得られる。しかし、2.0 % を超えるとフェライト量が過少となり、加工性が低下する。従って、0.005 % ~ 2.0 % と規定する。

Mo : 0.005 ~ 2.0 %

Mo は耐遅れ破壊性等に有効であり、この効果は Mo : 0.005 % 以上で得られる。しかし、2.0 % を超えると加工性が低下するようになる。従って、0.005 % ~ 2.0 % と規定する。

更に、下記の Ti, Nb, B, Ni, Cu のうちから 1 種以上の元素を含有することができる。

Ti, Nb : それぞれ 0.01 ~ 0.1 %

Ti, Nb は鋼の析出強化に有効であり、この効果は Ti, Nb : それぞれ 0.01 % 以上で得られ、本発明で規定した範囲内であれば、鋼の強化に使用して差し支えない。しかし、0.1 % を超えると加工性および形状凍結性が低下する。従って、0.01 % ~ 0.1 % とする。

B : 0.0003 ~ 0.0050 %

B はオーステナイト粒界からのフェライトの生成を抑制する作用を有する。その効果は B : 0.0003 % 以上で得られる。しかし、0.0050 % を超えるとフェライト量が過少となり、加工性が低下する。従って、0.0003 % ~ 0.0050 % とする。

Ni : 0.005 ~ 2.0 %、Cu : 0.005 ~ 2.0 %

Ni, Cu はオーステナイト安定化元素であり、オーステナイトを残留させるとともに強度上昇にも効果がある。その効果はそれぞれ 0.005 % 以上で得られる。しかし、2.0 % を超えて添加すると鋼板の延性を低下させる。従って、0.005 ~ 2.0 % と規定する。

次に、鋼板成分と合金化熱処理温度、時間の関係に関する規定について説明する。

発明者らは、まず高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の機械特性のバラツキに影響を与える原因について詳細に調査した。その結果、めっき浴浸漬前の焼鈍条件や焼鈍後のめっき浴浸漬までの熱処理条件を精密に制御したとしても、めっき浴浸漬後の合金化熱処理によって大きく影響を受けること、またその影響度合いは鋼板成分によって大きく異なることがわかった。図2にその一例を示す。この図は、種々の鋼板成分を有する鋼板を合金化温度を変化させて、合金化時間を15~30sとして熱処理した場合の機械特性の変化を示したものである。縦軸に鋼板成分から求められる式 $S i + A l (+ 5 \times C r + 1.5 \times M o + 1.5 \times V)$ 、横軸には合金化温度（合金化処理する際に、465℃以上で保持される全時間における平均温度）をとり、合金化熱処理をしない場合との機械特性の差が、 $\Delta T S (k g f / m m ^ 2)$ が $2 k g f / m m ^ 2$ 以内でかつ $\Delta E l (\%)$ の差が2%以内の場合を安定性良好と評価した。図2において、安定性良好が○で、安定性不良が×で表されている。図2からわかるように、機械特性の変化は化学成分と合金化温度に大きく依存し、化学成分は $S i + A l (+ 5 \times C r + 1.5 \times M o + 1.5 \times V)$ で整理した場合に、合金化温度との関係で特性の変化度合を良好に整理可能なこと、また合金化温度はその温度上昇が直線的に影響するのではなく、高温になるほど影響度合いが大きくなることがわかった。なお、鋼板成分から求められる式は、() 内の元素が鋼板に添加されていない場合には $S i$ 、 $A l$ のみで整理されるものであり、 $C r$ 、 $M o$ 、 V が添加されている場合はさらにこれらの元素を考慮する必要が生じることを意味している。

合金化熱処理は、めっき層の密着性などを確保するために $F e$ 含有量や相構造を抑制するために行うものであり、化学成分によってその条件は異なり、また同一成分であってもめっき付着量や通板速度により最適な皮膜を得るために合金化熱処理条件を変化させる必要がある。このように熱処理パターンを変化させた場合、特に高強度鋼板ではその機械特性は変動する。

このため、発明者らは上述したような化学成分と合金化処理条件が機械特性の劣化に及ぼす影響についてさらに詳細に検討を実施し、合金化熱処理パターンの影響を受けず機械特性の安定性に優れた材料を得るために鋭意検討を重ね、以下の知見を見出した。

図3に、化学成分と合金化条件が機械特性の変化に及ぼす影響を示す。図2に示し

た合金化温度の関係とともに、鋼板成分から求められる式 $Si + Al (+5 \times Cr + 15 \times Mo + 15 \times V)$ と合金化時間で機械特性の劣化状態が明確に整理可能であることがわかった。上述したような検討結果から、合金化熱処理条件を合金化処理時にめっき浴温（約 465℃）以上に保持される時間とその時間内における平均温度で整理した場合、機械特性の変化は鋼板合金成分と良好な相関が認められることが明らかとなった。

本発明では、この知見をもとに鋼板の化学成分と合金化熱処理条件を規定することにより、操業時における合金化条件変動ではほとんど特性の劣化が生じることなく、合金化処理を行わない場合と同等の機械特性が安定して得られる鋼板の製造方法の確立に成功した。すなわち、合金化熱処理時に最も高温・長時間になる熱処理条件が T (℃), t (s) である場合に、鋼板成分の $Si + Al$ が下記の式を満たし、

$$Si + Al \geq 1.5 \times 10^{-7} \times t^{0.75} \times (T - 465)^3 + 0.117$$

また Cr , Mo , V が含有される場合には鋼板成分の $Si + Al + 5 \times Cr + 15 \times Mo + 15 \times V$ が下記の式を満たせば、

$$Si + Al + 5 \times Cr + 15 \times Mo + 15 \times V \geq 1.5 \times 10^{-7} \times t^{0.75} \times (T - 465)^3 + 0.117$$

機械特性のばらつきが抑制された材料が製造可能であるとの知見を見出した。

従来、合金化熱処理時条件を高温・長時間とした場合に、第二相からのパーライトの析出を抑制することに着目していたが、それだけではこの合金化処理による特性劣化を抑制は十分ではなく、さらに第二相における微細炭化物の析出が特性変化に大きく影響することがわかった。これは、第二相からの炭化物の析出の有無もしくはその量、形態、分布状況が冷却時にマルテンサイト変態した場合にはその硬さを変化させるためであり、また残留オーステナイトとして残存するような第二相であった場合においても、炭化物の析出によりその残留量や安定性が低下してマルテンサイト量が増加するために特性が変化するものと考えられる。

発明者らは、これらの析出現象に対して鋭意検討した結果、 Si と Al はこのような炭化物析出を抑制し、その添加量の増加により安定した特性が得られる温度・時間の範囲が拡大すること、さらに Cr, Mo, V はその効果が大きく、 Cr で Si, Al の 5 倍程度の効果、 Mo, V で 15 倍程度の効果があることを見出した。また、合金化条件は、めっき浴温（約 465℃）以上に保持される時間（以下、合金化時間と記す）とその時間内における平均温度（以下、合金化温度と記す）の関係で整理可能であった。合金化

温度 T の影響に関しては、図2に示したように、高温ほどその影響が大きくなることから、直線近似ではなく指数近似により回帰的に求め、めっき浴温（約 465℃）との差の3乗でその影響を良好に整理することが可能であった。また、合金化時間に関しても、図3に示すように各温度で影響度合いが変わっているが、いずれの場合も長時間になるほどその影響度合いの変化が小さくなることから指数近似を行い、合金化時間 t の 0.75 乗で良好に整理することが可能であった。このように T とめっき浴温（約 465℃）の差が大きくなるとその影響度合いは著しく大きくなること、また合金化時間 t は増加にともなって影響度合いの変化が小さくなる理由は、炭化物の析出が拡散律速であるためと考えられる。なお、めっき浴温は約 465℃に限られるものではなく、例えば、440～480℃の範囲とすることができる。めっき浴温を変化させた場合にも、465℃を基準とした上記の式で Si, Al 含有量の範囲を規定することができる。

以上述べたように、本発明は合金化処理条件の中で最も機械特性の変化に大きく影響する条件、すなわち合金化温度と合金化時間を想定した場合に、その条件以内の合金化熱処理においては機械特性の変化が小さい材料を得ることを可能とした点、すなわち通常の製造においてめっき量、板厚変化、通板速度変化による条件変動範囲では機械特性の劣化が生じない点に特徴がある。

実施例

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、本発明の要旨を変更することなく設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

表1に示す化学成分の鋼を溶製して得た鋳片を 1200℃に加熱した後、熱間圧延で板厚 3.0 mm、板幅 1200 mm の熱延鋼板とした後、酸洗、冷間圧延によって 1.2 mm 厚の冷延鋼板となした。その後、連続溶融亜鉛めっきラインで、825℃、120 s の加熱保持後、10℃/s の冷却速度で冷却し、460℃の亜鉛めっき浴で目付け量 50/50 g/m² のめっきを施した。めっき層の合金化はインダクションヒータおよびその後の保熱帯により行い、ライン速度、ヒータ出力、保熱帯での保熱・冷却条件を変化させる事により合金化熱処理条件を種々変更させて合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製した。なお、GI は、インダクションヒータをオフにした状態で作製した。得られた材料に対しては 0.3% の調質圧延を施し、JIS 5 号試験片に加

工後、引張試験を行ってTS（引張り強さ）。EI（全伸び）を調査した。機械特性のばらつきの評価は、合金化処理を施さなかった材料とのTS（kgf/mm²）とEI（%）の比較によって行い。ΔTS（kgf/mm²）が2kgf/mm²以内でかつΔEI（%）の差が2%以内の場合を安定性良好と評価した。表2に、試験結果をまとめて記す。これらの結果から明らかなように、本発明で規定する要件を満足する鋼板は機械特性のばらつきが少なく、目標とした特性が得られていることがわかる。

表1

鋼種 No.	化学成分(重量%)													Si+Al+5Cr +15V +15Mo
	C	Si	Mn	sol.Al	P	S	Cr	V	Mo	Ti	Nb	B	Cu	Ni
1	0.190	0.47	1.90	1.46	0.010	0.005			0.11					
2	0.158	0.48	1.90	1.48	0.007	0.003	0.27							
3	0.156	0.49	1.89	1.50	0.011	0.003		0.08						
4	0.149	0.27	1.67	0.74	0.007	0.005		0.13						
5	0.075	0.29	1.83	0.52	0.007	0.004		0.12						
6	0.110	0.25	1.65	0.27	0.030	0.005	0.25	0.05						
7	0.147	0.26	1.66	0.73	0.008	0.006			0.10					
8	0.151	0.28	1.68	0.71	0.008	0.006	0.29							
9	0.082	0.30	1.85	0.50	0.031	0.005	0.30							
10	0.077	0.31	1.86	0.53	0.031	0.005			0.08					
11	0.161	0.46	1.92	1.49	0.007	0.003								
12	0.150	0.47	1.70	0.51	0.028	0.004	0.18							
13	0.081	0.27	1.84	0.51	0.031	0.005		0.07						
14	0.115	0.25	1.90	0.04	0.030	0.004			0.08					
15	0.123	0.27	1.90	0.05	0.030	0.004	0.21							
16	0.151	0.31	1.70	0.69	0.008	0.004								
17	0.060	0.02	1.72	0.77	0.008	0.005								
18	0.073	0.20	1.45	0.03	0.030	0.004		0.02						
19	0.062	0.30	1.51	0.12	0.028	0.007								
20	0.080	0.27	1.60	0.06	0.032	0.004								
21	0.055	0.14	1.57	0.05	0.008	0.005								
22	0.155	0.30	1.70	0.75	0.007	0.004				0.028				
23	0.153	0.28	1.72	0.77	0.007	0.005					0.030			
24	0.156	0.27	1.71	0.76	0.007	0.005						0.0010		
25	0.156	0.30	1.73	0.78	0.008	0.004							0.32	
26	0.155	0.28	1.70	0.75	0.007	0.004								0.21

表2-1

No.	鋼種 No.	合金化熱處理條件		Si+Al+5Cr +15V+ 15Mo	$1.5 \times 10^{-7} \times$ $t^{0.75} \times$ ($T-465$) ³ +0.117	機械特性値		合金化無し機械 特性値		機械特性値差		備考
		T(°C)	t(s)			TS (kgf/mm ²)	El(%)	TS (kgf/mm ²)	El(%)	ΔTS	ΔEl	
1	1	550	15.0	3.51	0.82	102.3	24.2	101.4	24.0	0.9	0.2	発明例
2	1	600	30.0	3.51	4.85	93.8	19.1	101.4	24.0	7.6	4.9	比較例
3	2	600	5.6	3.31	1.46	85.5	28.2	85.3	28.5	0.2	0.3	発明例
4	2	600	11.1	3.31	2.36	84.7	27.9	85.3	28.5	0.6	0.6	発明例
5	2	600	15.3	3.31	2.97	84.5	28.3	85.3	28.5	0.8	0.2	発明例
6	2	600	18.2	3.31	3.37	80.2	27.5	85.3	28.5	5.1	1.0	比較例
7	2	600	22.7	3.31	3.96	76.5	27.8	85.3	28.5	8.8	0.7	比較例
8	3	550	15	3.19	0.82	81.9	28.5	83.7	28.7	1.8	0.2	発明例
9	3	580	35	3.19	3.40	76.3	26.0	83.7	28.7	7.4	2.7	比較例
10	4	550	15	2.96	0.82	80.5	27.0	81.0	26.8	0.5	0.2	発明例
11	4	600	25	2.96	4.24	76.2	25.5	81.0	26.8	4.8	1.3	比較例
12	5	550	15	2.61	0.82	61.5	34.2	62.3	34.8	0.8	0.6	発明例
13	6	600	7.3	2.52	1.76	63.8	31.9	64.2	32.0	0.4	0.1	発明例
14	6	600	10.2	2.52	2.22	65.0	30.3	64.2	32.0	0.8	1.7	発明例
15	6	600	14.1	2.52	2.80	61.5	30.5	64.2	32.0	2.7	1.5	比較例
16	6	600	17.2	2.52	3.23	60.3	30.4	64.2	32.0	3.9	1.6	比較例
17	6	600	23.7	2.52	4.08	58.0	28.5	64.2	32.0	6.2	3.5	比較例
18	6	550	18	2.52	0.92	62.8	31.3	64.2	32.0	1.4	0.7	発明例
19	6	550	62	2.52	2.15	63.0	31.0	64.2	32.0	1.2	1.0	発明例
20	6	550	80	2.52	2.58	58.7	30.3	64.2	32.0	5.5	1.7	比較例
21	6	550	92	2.52	2.85	56.0	29.2	64.2	32.0	8.2	2.8	比較例
22	7	550	15	2.49	0.82	80.7	27.1	80.5	27.8	0.2	0.7	発明例
23	7	600	15	2.49	2.93	76.2	24.8	80.5	27.8	4.3	3.0	比較例
24	8	550	15	2.44	0.82	81.8	27.7	82.6	27.5	0.8	0.2	発明例
25	9	550	15	2.3	0.82	62.8	34.5	63.4	35.1	0.6	0.6	発明例
26	9	600	15	2.3	2.93	58.0	33.6	63.4	35.1	5.4	1.5	比較例
27	10	500	15	2.04	0.17	61.3	33.5	61.6	34.8	0.3	1.3	発明例
28	11	600	3.5	1.95	1.06	79.8	28.0	81.1	27.2	1.3	0.8	発明例
29	11	600	9.1	1.95	2.05	78.4	26.1	81.1	27.2	2.7	1.1	比較例
30	11	600	14.2	1.95	2.82	74.5	24.9	81.1	27.2	6.6	2.3	比較例
31	12	550	26	1.88	1.18	81.3	26.4	82.0	26.8	0.7	0.4	発明例
32	12	550	41	1.88	1.61	80.2	25.2	82.0	26.8	1.8	1.6	発明例
33	12	550	54	1.88	1.95	79.7	24.3	82.0	26.8	2.3	2.5	比較例
34	12	550	81	1.88	2.60	75.2	25.5	82.0	26.8	6.8	1.3	比較例
35	13	550	15	1.83	0.82	63.9	34.3	64.8	34.5	0.9	0.2	発明例
36	14	600	3.5	1.49	1.06	61.9	28.1	61.7	27.9	0.2	0.2	発明例
37	14	600	6.3	1.49	1.58	59.9	25.7	61.7	27.9	1.8	2.2	比較例
38	14	600	11.0	1.49	2.35	54.2	26.8	61.7	27.9	7.5	1.1	比較例
39	15	550	28	1.37	1.24	62.0	29.2	62.8	28.7	0.8	0.5	発明例
40	15	550	38	1.37	1.53	59.9	28.7	62.8	28.7	2.9	0.0	比較例

表2-2

No.	鋼種 No.	合金化熱處 理条件		Si+Al+5Cr +15V +15Mo	$1.5 \times 10^{-7} \times$ $t^{0.75} \times$ $(T-465)^3$ +0.117	機械特性値		合金化無し機械 特性値		機械特性値差		備考
		T(°C)	t(s)			TS (kgf/m m2)	El(%)	TS (kgf/mm2)	El(%)	Δ TS	Δ El	
41	15	550	73	1.37	2.42	53.6	30.5	62.8	28.7	9.2	1.8	比較例
42	16	600	4.2	1	1.20	61.0	32.2	66.4	34.3	5.4	2.1	比較例
43	16	550	14.0	1	0.78	64.7	33.7	66.4	34.3	1.7	0.6	発明例
44	16	550	34.0	1	1.41	61.1	30.8	66.4	34.3	5.3	3.5	比較例
45	17	520	19	0.79	0.34	45.6	39.5	45.3	40.1	0.3	0.6	発明例
46	17	520	72	0.79	0.73	44.9	41.0	45.3	40.1	0.4	0.9	発明例
47	17	520	90	0.79	0.85	42.9	40.5	45.3	40.1	2.4	0.4	比較例
48	17	520	109	0.79	0.96	41.0	40.7	45.3	40.1	4.3	0.6	比較例
49	17	500	102	0.79	0.32	45.0	40.3	45.3	40.1	0.3	0.2	発明例
50	18	600	3.5	0.53	1.06	46.8	33.6	51.2	35.0	4.4	1.4	比較例
51	18	550	4.0	0.53	0.38	50.8	34.8	51.2	35.0	0.4	0.2	発明例
52	18	550	17	0.53	0.89	47.3	33.2	51.2	35.0	3.9	1.8	比較例
53	18	550	28	0.53	1.24	45.9	33.3	51.2	35.0	5.3	1.7	比較例
54	18	520	11	0.53	0.27	51.5	34.5	51.2	35.0	0.3	0.5	発明例
55	18	520	34	0.53	0.47	52.0	34.9	51.2	35.0	0.8	0.1	発明例
56	18	520	53	0.53	0.61	48.2	34.1	51.2	35.0	3.0	0.9	比較例
57	18	500	21	0.53	0.18	51.5	34.8	51.2	35.0	0.3	0.2	発明例
58	18	500	172	0.53	0.42	50.9	35.1	51.2	35.0	0.3	0.1	発明例
59	19	520	22	0.42	0.37	45.0	39.0	46.1	39.2	1.1	0.2	発明例
60	19	520	60	0.42	0.66	43.0	38.9	46.1	39.2	3.1	0.3	比較例
61	19	500	123	0.42	0.35	45.7	39.3	46.1	39.2	0.4	0.1	発明例
62	19	500	157	0.42	0.40	44.8	38.0	46.1	39.2	1.3	1.2	発明例
63	19	500	207	0.42	0.47	42.7	37.8	46.1	39.2	3.4	1.4	比較例
64	20	520	10	0.33	0.26	50.8	34.8	52.5	35.6	1.7	0.8	発明例
65	20	520	24	0.33	0.39	48.7	33.0	52.5	35.6	3.8	2.6	比較例
66	20	520	51	0.33	0.59	45.8	32.8	52.5	35.6	6.7	2.8	比較例
67	20	500	47	0.33	0.23	52.3	35.1	52.5	35.6	0.2	0.5	発明例
68	20	500	88	0.33	0.30	50.9	34.6	52.5	35.6	1.6	1.0	発明例
69	20	500	132	0.33	0.37	47.7	32.8	52.5	35.6	4.8	2.8	比較例
70	20	500	157	0.33	0.40	45.7	32.5	52.5	35.6	6.8	3.1	比較例
71	21	520	12	0.19	0.28	38.8	42.0	41.2	41.6	2.4	0.4	比較例
72	21	520	30	0.19	0.44	38.1	41.7	41.2	41.6	3.1	0.1	比較例
73	21	500	15	0.19	0.17	40.0	41.1	41.2	41.6	1.2	0.5	発明例
74	21	500	40	0.19	0.22	38.5	41.8	41.2	41.6	2.7	0.2	比較例
75	21	500	63	0.19	0.26	38.3	41.7	41.2	41.6	2.9	0.1	比較例
76	22	520	20	1.05	0.35	85.7	25.0	84.2	26.0	1.5	1.0	発明例
77	23	520	20	1.05	0.35	87.2	23.2	87.8	24.0	0.6	0.8	発明例
78	24	520	15	1.03	0.31	93.6	19.0	94.0	19.1	0.4	0.1	発明例
79	25	520	15	1.08	0.31	83.2	25.6	84.8	26.0	1.6	0.4	発明例
80	26	520	20	1.03	0.35	83.5	26.0	84.0	26.2	0.5	0.2	発明例

請求の範囲

1. 実質的に、質量%で、C : 0.05~0.30%, Si : 0.01~2.0%, Mn : 0.08~3.0%, P : 0.003~0.1%, S : 0~0.07%, Al : 0.01~2.5%, N : 0~0.007%、残部がFeおよび不可避不純物を含む溶融亜鉛めっき鋼板を準備する工程；

前記溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理する工程；

合金化処理の処理時間と処理温度を、Si及びAlの含有量に応じて、下記の式に基づいて制御する工程；

$$\text{Si} + \text{Al} \geq 1.5 \times 10^{-7} \times t^{0.75} \times (T - 465)^3 + 0.117$$

t は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)

T は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)における平均温度 T (℃)

とを有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

2. 実質的に、質量%で、C : 0.05~0.30%, Si : 0.01~2.0%, Mn : 0.08~3.0%, P : 0.003~0.1%, S : 0~0.07%, Al : 0.01~2.5%, N : 0~0.007%、更に、Cr : 0.01~2.0%, V : 0.005~2.0%, Mo : 0.005~2.0%からなるグループから選択された少なくとも一つ、残部がFeおよび不可避不純物を含む溶融亜鉛めっき鋼板を準備する工程；

前記溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理する工程；

合金化処理の処理時間と処理温度を、Si, Al, Cr, Mo及びVの含有量に応じて、下記の式に基づいて制御する工程；

$$\text{Si} + \text{Al} + 5 \times \text{Cr} + 15 \times \text{Mo} + 15 \times \text{V} \geq 1.5 \times 10^{-7} \times t^{0.75} \times (T - 465)^3 + 0.117$$

t は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)

T は、鋼板上のめっき層を合金化する際に465℃以上に保持される全時間 t (秒)における平均温度 T (℃)

とを有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3. 溶融亜鉛めっき鋼板が、質量%で、Ti : 0.01~0.1%, Nb : 0.01~0.1%, B : 0.0003~0.0050%, Ni : 0.005~2.0%, Cu : 0.005~2.0%からなるグループから選択された少なくとも一つを更に含有する請求の範囲1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

4. 溶融亜鉛めっき鋼板が、質量%で、Ti : 0.01~0.1%, Nb : 0.01~0.1%, B : 0.0003~0.0050%, Ni : 0.005~2.0%, Cu : 0.005~2.0%からなるグループから選択された少なくとも一つを更に含有する請求の範囲2に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

1 / 3

図 1 (a)

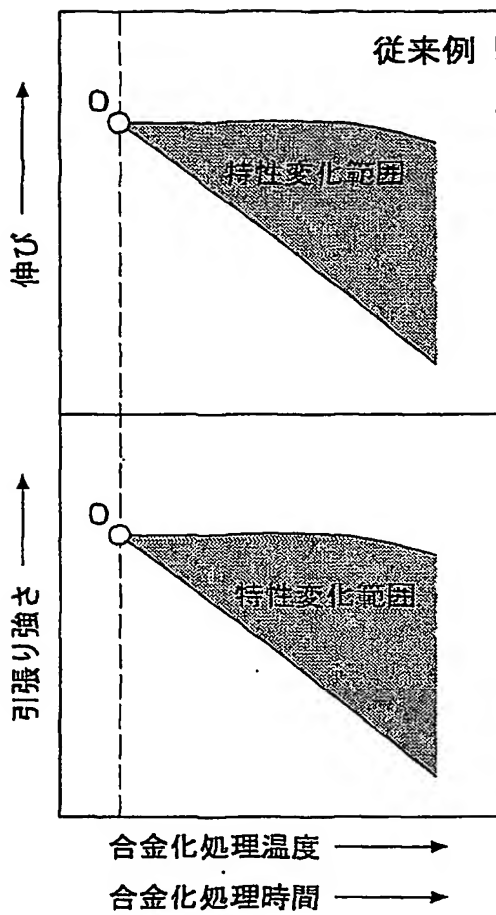
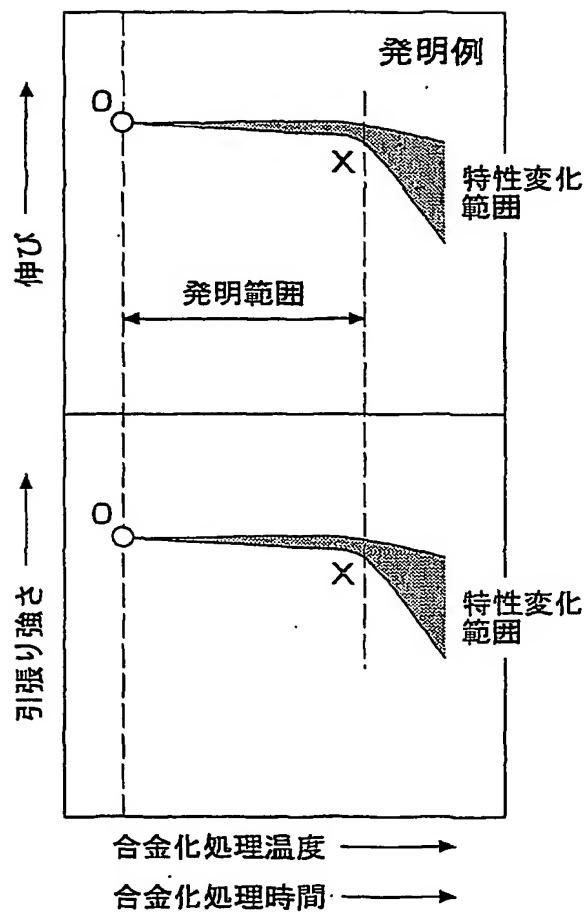
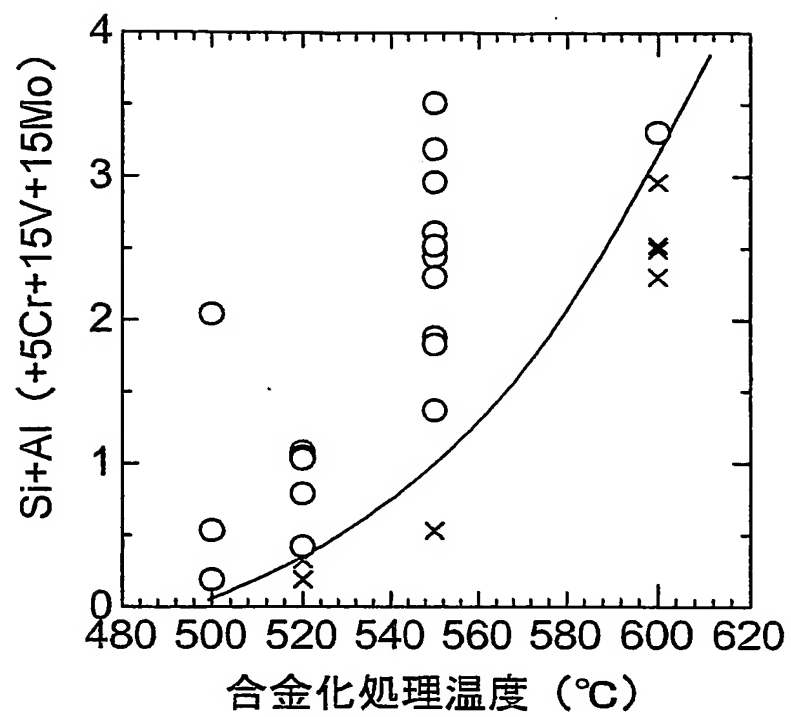


図 1 (b)



2 / 3

図 2



3 / 3

图 3 (a)

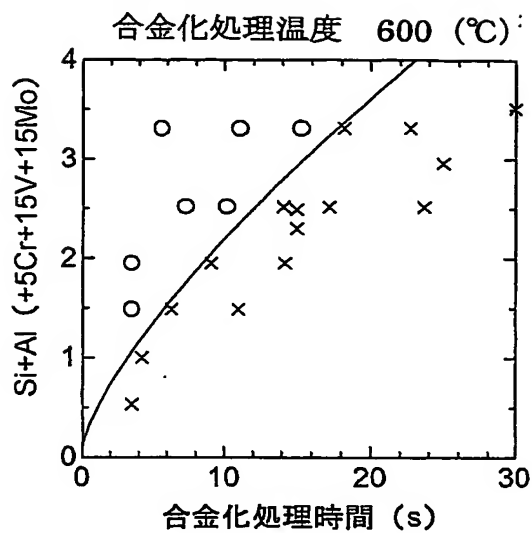


图 3 (b)

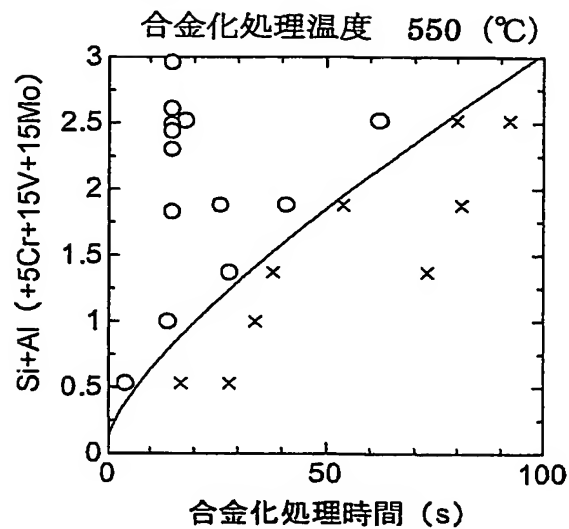


图 3 (c)

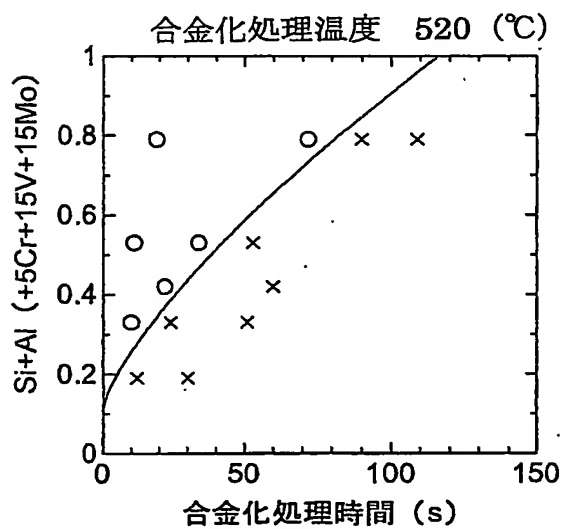
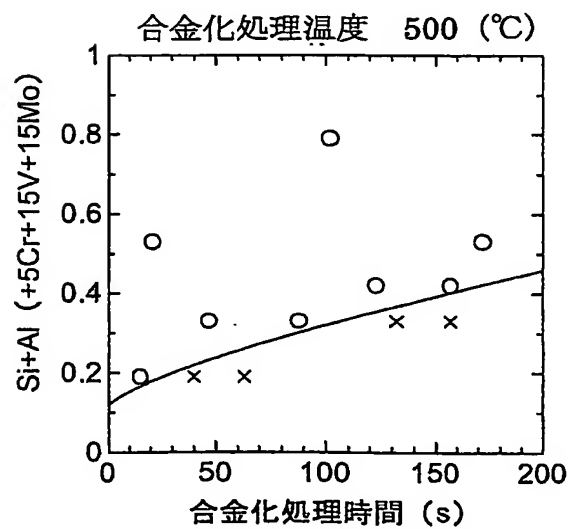


图 3 (d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C2/28, C23C2/06, C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58, C21D9/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C2/00-C23C2/40, C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58, C21D9/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-47547 A (Kawasaki Steel Corp.), 15 February, 2002 (15.02.02), Examples; table 1; column 8, lines 24 to 28 (Family: none)	1, 3
X	JP 2001-303178 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Examples; table 1; column 14, lines 5 to 7 (Family: none)	2, 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March, 2005 (29.03.05)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/019280

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C23C 2/28, C23C 2/06, C22C 38/00, C22C 38/06, C22C 38/58, C21D 9/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C23C 2/00-C23C 2/40, C22C 38/00, C22C 38/06, C22C 38/58, C21D 9/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-47547 A (川崎製鉄株式会社) 2002. 02. 15, 実施例, 表1, 第8欄第24-28行 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 2001-303178 A (住友金属工業株式会社) 2001. 10. 31, 実施例, 表1, 第14欄第5-7行 (ファミリーなし)	2, 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟

4E

3134

電話番号 03-3581-1101 内線 3423